

公開特許公報

特許願(2)

昭和48年10月19日

特許長官殿

1. 発明の名称

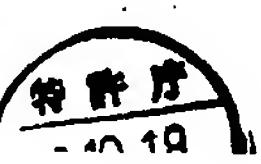
ポリアミドの製造法

2. 発明者

山口県宇部市東条町1丁目28の7 紫山 喬一
(外1名)3. 特許出願人 大阪市北区梅田1番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大屋 伸三4. 代理人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)帝人株式会社
(7726)弁理士前田純
通話先 (506) 4481 高山

5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通



明細書

1. 発明の名称

ポリアミドの製造法

2. 特許請求の範囲

ナフタリン-2,6-ジカルボン酸及び/またはそのアミド形成性誘導体と、炭素数9~13の直鎖状脂肪族ジアミンとを重結合せしめることを特徴とするポリアミドの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミドの製造法に関する。更に詳しくは、焼融成形可能で、耐湿熱性、耐熱性、耐薬品性、及び水分に対する寸法安定性が優れ、しかもヤング率の高いポリアミドを製造する方法を提供しようとするものである。

従来、溶融成形性の優れたポリアミドとして、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610等の如き脂肪族ポリアミドが知られているが、これらはヤング率が低く、耐熱性や耐湿熱性も優れたものではなく、例えば温度下250℃では耐

⑪特開昭 50-67393

⑬公開日 昭50.(1975)6.6

⑭特願昭 48-116761

⑮出願日 昭48.(1973)10.19

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号 7206 47

7/33 45

7/33 45

⑯日本分類

26(5)E121.1

26(5)E122.1

42 D11

⑰Int.Cl²

C08G 69/26II

D01F 6/60

えられないという欠点がある。一方、ヤング率が大で耐熱性の優れたポリアミドとして、ポリ(カーフエニレンイソフタラミド)、ポリ(カーフエニレンテレフタラミド)、ポリヘキサメチレンテレフタラミド等が知られているが、これらは融点が高いため、焼融成型は分解を伴う。従つて、混式もしくは乾式成型をしなければならない。一方、ヤング率を大にし、しかも焼融成型可能なポリアミドとして、対称性の少い芳香族ポリアミド(例えばポリヘキサメチレンイソフタラミド)や共重合芳香族ポリアミドが提案されているが、これらのポリアミドは吸水性が大で水分による成型品の寸法変化が大きく、甚しいときは温水中で軟化する。またこれらのポリアミドにはアルコールにすら膨潤したり溶解するようになるなど、耐薬品性の著しい低下が認められる。更にポリアミドは一般に耐酸性に乏しい。

本発明者は、このような欠点のないポリアミドについて鋭意研究の結果、ナフタリン-2,6-

ージカルボン酸と、炭素数9～13の直鎖状脂肪族ジアミンとを重結合させるならば、前記欠点の改善されたポリアミドが得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸及び／またはそのアミド形成性誘導体と、炭素数9～13の直鎖状脂肪族ジアミンとを重結合せしめることを特徴とするポリアミドの製造法である。

本発明方法で重合用原料として用いるジカルボン酸成分は、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸及び／またはそのアミド形成性誘導体である。該アミド形成性誘導体としては、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル等の如きアルキルエステル（モノ及びジ）、フェニルエステル等の如きアリールエステル（モノ及びジ）、酸クロリド等の如き酸ハロゲン化物（モノ及びジ）、酸アミド（モノ及びジ）、酸無水物等が挙げられる。

本発明方法で重合用原料として用いるジアミ

ン成分は、炭素数9～13の直鎖状脂肪族ジアミンである。かかるジアミンとして、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン等が挙げられる。これらは1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。炭素数8以下のジアミンを用いると、得られたポリアミドの融点が高くなりすぎて熔融重合や熔融成型が困難なので好ましくない。また炭素数14以上のジアミンを用いると、得られたポリアミドの融点が低下し耐熱性も低下するので好ましくない。また炭素数9～13の脂肪族ジアミンでも側鎖を有するものを用いると、得られたポリアミドの結晶性が低下し、吸水性が増大し、耐薬品性が低下するので好ましくない。

前記ジカルボン酸成分及び前記ジアミン成分と共に、他種ジカルボン酸及び／またはそのアミド形成性誘導体、他種ジアミン、アミノカルボン酸、ラクタム等（以下、これらを他成分と

略称する）を加えて共重合せしめることもできる。しかし、他成分の割合が多過ぎると、得られるポリアミドの融点や物性の低下が著しいので、ポリマーの繰返し単位の数の90%以上が前記ジカルボン酸成分と前記ジアミン成分とが結合したアミドにより構成されるとが好ましい。

前記重合原料には、少量の添加剤、例えば分子量調節剤、光または熱に対する安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、酸化チタン等の如き顔料或は染料等を添加して重合してもよい。

前記ジカルボン酸成分と前記ジアミン成分とを反応させるに際しては、任意の方法を採用できる。例えば、

① 水を存在せしめ、加圧加熱してプレポリマーを作成し、ついで放圧しながらポリマーの融点以上の温度に昇温し、不活性気流を通じるか、または減圧によつて系内の水を除去することにより重合を進行させる方法（溶媒重合法）、

② ポリアミドの溶媒中に前記原料を加え、不活性気流を通じながら加熱し、重結合させる方法、

③ 前記ジカルボン酸のジハロゲン化物の溶液とジアミンの溶液とを接触せしめてその界面で重結合させる方法（界面重合法）、

④ 固相重合法、

等任意の方法を採用できるが、特に①の方法が好ましい。

前記①の方法にあつては、プレポリマーの作成には220～260℃、系内の水を除去して重合を進行させる段階では310～330℃でかつポリマーの融点以上の温度を選ぶのが好ましい。

重合に際しては、前記原料をそのまま重合装置に仕込んでもよいが、予めジカルボン酸とジアミンとから塩を形成せしめ、該塩を重合装置に仕込んでもよい。

本発明方法で得られるポリアミドは300℃以上（かつポリマーの融点以上）で常法により

熔融成型（成は筋糸）することができる。しかもその際、熱分解を伴わない。そして得られた繊維、フィルム、その他成型品等は極めて優れた耐熱性、耐湿熱性、耐药品性（特に耐硫酸性）を示す。

以下、実施例により本発明を詳述する。例中において〔η〕はマークレゾール中35°Cで測定した極限粘度である。融点は示差熱分析装置（パーキン・エルマー社製DSL-1型）を用いて測定した融解吸収ピークの温度である。吸水率は、ポリアミドを熔融纺糸してモノフィラメント（直径0.05mm）とし、これを長さ10cmに切断したものと25°Cの水中に24時間浸漬した後の長さの、浸漬の長さに対する増加率を示す。また耐湿熱性は、フィラメントを温度180°Cまたは220°C、相対湿度65%の界

圧気中で48時間処理した後の強力保持率で表わした。また耐药品性は、繊維を濃度30%の塩酸に温度30°Cで24時間浸漬した時の〔η〕変化と外観変化により判定した。

実施例1～3及び参考例1～3

ナフタリン-2,6-ジカルボン酸1モル、表1に示すジアミン1モル、セバシン酸1/100モル及び水5.0mlをオートクレーブに仕込み、空気を窒素ガスで充分置換した後、密封し、250°Cに加熱すると圧力が28kg/cm²に上昇した、該温度で2時間攪拌を続けた後、圧力を徐々にバージしながら更に60分間反応させ、重合を完結させた。

得られたポリマーを粉碎し、乾燥して水分を0.05%以下にした後、エクストルーダー型纺糸機を用い330°Cで纺糸し、得られた未延伸糸を、チタンピンを用いて、その最大延伸倍率の85%の倍率で延伸した。一方、乾燥したポリマーを330°Cで熔融成型し、吸水率測定用板状物を作成した。得られたポ

リマー、繊維、板状物等の物性を表1に示す。

参考のため、①ナイロン6、②ナイロン66及び③ポリヘキサメチレンテレフタラミドイソフタミド（テレフタル酸50モル%、イソフタル酸50モル%のジカルボン酸と、ヘキサメチレンジアミンとの縮合物）の物性も、表1に併記する。

表 1

| 物性 | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 参考例1 | 参考例2 | 参考例3 |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|------|------|
| | ジアミンの種類 単位 | ポリマーの種類 単位 | ジアミンの種類 単位 | ポリマーの種類 単位 | ジアミンの種類 単位 | ポリマーの種類 単位 | | | |
| 〔η〕 | 0.68 | 0.72 | 0.74 | 1.58 | 1.28 | 1.10 | | | |
| 融点 C | 304 | 316 | 298 | 230 | 265 | 283 | | | |
| ガラス転移点 C | 108 | 160 | 150 | 30以下 | 30以下 | 103 | | | |
| 強度 % | 6.8 | 7.2 | 7.6 | 8.8 | 8.4 | 2.6 | | | |
| 伸度 % | 17.2 | 14.5 | 16.0 | 18.3 | 17.0 | 14.5 | | | |
| ヤング率 GPa | 10.50 | 12.10 | 12.80 | 3.60 | 3.80 | 9.90 | | | |
| 耐湿熱性 180°C % | 99.2 | 99.0 | 99.5 | 74.8 | 85.5 | 79.9 | | | |
| 耐湿熱性 220°C % | 96.5 | 98.5 | 99.0 | 0 | 15.2 | 16.8 | | | |
| 寸法変化率 % | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 2.8 | 2.5 | 1.7 | | | |
| 〔η〕保持率 % | 98 | 99 | 99 | 23 | 28 | 86 | | | |
| 耐酸性外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 軟化 | 軟化 | 変化なし | | | |
| 板状物吸水率 % | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 8.5 | 8.3 | 4.6 | | | |
| その他 | | | | | | | 吸水率 % | 4.6 | |

6. 前記以外の発明者

山口県岩国市山手町3丁目1046 稲葉シウ治

特開昭50-67393(4)

手続補正書

昭和49年7月19日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭48-116761号

2. 発明の名称

ポリアミドの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝人株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

帝人株式会社

(7726) 弁理士 前田純

電話番号 (03) 4481 高山



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容



住所変更届

昭和49年7月6日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭48-116761号

2. 住所を変更した者

事件との
関係 特許出願人

旧住所 〒530 大阪市北区梅田1番地

新住所 〒541 大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝人株式会社

代表者 大屋晋三

3. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号(飯野ビル)

帝人株式会社 内

(7726) 弁理士 前田純

